

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11050096
PUBLICATION DATE : 23-02-99

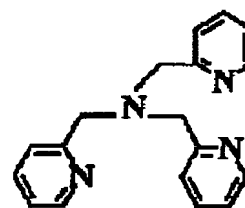
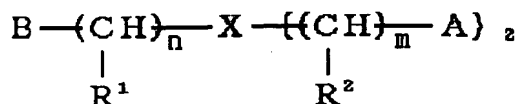
APPLICATION DATE : 01-08-97
APPLICATION NUMBER : 09220976

APPLICANT : LION CORP;

INVENTOR : ONO JUNJI;

INT.CL. : C11D 3/395 C11D 3/02 C11D 3/18
C11D 3/30 C11D 3/36 C11D 3/386
C11D 3/39

TITLE : GRANULAR CLEANSER
COMPOSITION FOR AUTOMATIC
DISHWASHER



I

II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of exhibiting excellent washability, excellent bleaching performance, etc., by compounding a peroxy compound, amylase, a nonionic surfactant, a specific inorganic compound, a specific ligand, and a transition metal.

SOLUTION: This granular cleanser composition contains (A) a peroxy compound (preferably sodium percarbonate, sodium perborate) capable of generating hydrogen peroxide in an aqueous solution, (B) amylase, (C) a nonionic surfactant, (D) an inorganic compound having an oil-absorbing ability of ≥ 100 ml/100 g measured on the basis of JIS K 6220 (preferably white carbon, aluminosilicate), (E) a ligand of formula I [X is a N, P etc.; (n) is an integer of 0-2; (m) is an integer of 0-2; R^1 , R^2 are each independently H, an alkyl, an aryl, etc.; A, B are each independently NR^4R^5 (R^4 , R^5 are each H, hydroxyl group, an alkyl, etc.), etc.], having three or more coordinating nitrogen atoms (e.g. a ligand of formula II), and (F) a transition metal as essential components.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-50096

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 1 D 3/395
3/02
3/18
3/30
3/36

C 1 1 D 3/395
3/02
3/18
3/30
3/36

審査請求 未請求 請求項の数 1 F I (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-720976

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月1日

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 岡野 知道

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 西田 誠男

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 山本 信之

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

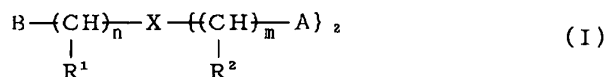
(54) 【発明の名称】 自動食器洗浄機用粒状洗浄剤組成物

(57) 【要約】

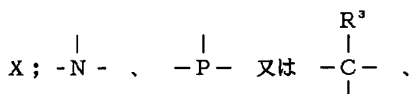
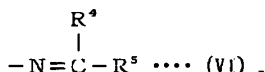
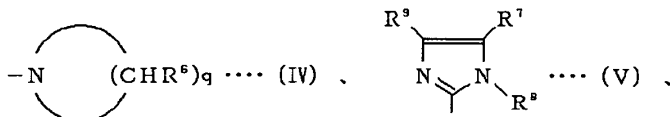
【課題】 洗浄性能、漂白性能が著しく高く、しかも安息角が低く、粉体の流動性が著しく良好であり、更には、長期間保存した場合にもペルオキシ化合物及びアミラーゼが安定である自動食器洗浄機用粒状洗浄剤組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 水溶液中で過酸化水素を発生し得るペルオキシ化合物、(b) アミラーゼ、(c) 非イオン性界面活性剤、(d) J I S K 6 2 2 0 に基づいて測定される吸油能が100ml/100g以上の無機化合物、及び(e) 配位性窒素原子を3個以上有する配位子と、(f) 遷移金属とを必須成分として含有するものとする。

【請求項１】（ａ）水溶液中で過酸化水素を発生し得るペルオキシ化合物、（ｂ）アミラーゼ、（ｃ）非イオン性界面活性剤、（ｄ）ＪＩＳＫ ６２２０に基づいて測定される吸油能が１００ｍｌ／１００ｇ以上の無機化



【化2】


$$-NR^4R^5 \dots (II) \quad , \quad \text{---} \langle \text{---} \rangle_p \text{---} \dots (III) \quad ,$$


R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} ；それぞれ独立に、水素原子、水酸基、場合によっては置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基。]

【発明の属する技術分野】本発明は、自動食器洗浄機用粒状洗浄剤組成物に関し、詳しくは洗浄性能、漂白性能が著しく高く、しかも安息角が低く、粉体の流動性が著しく良好であり、更には、長期間保存した場合にもペルオキシ化合物及びアミラーゼが安定である自動食器洗浄機用粒状洗浄剤組成物に関する。

化合物、及び（e）配位性窒素原子を３個以上有する下記一般式（I）で表される配位子と、（f）遷移金属とを必須成分として含有することを特徴とする自動食器洗浄機用粒状洗浄剤組成物。

(I)

R¹、R²、R³；それぞれ独立に、水素原子、場合によっては置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基。

【化3】

【従来の技術】近年洗浄剤には、高洗浄力の発現を目的として、かなり多量の界面活性剤や酵素、及び水溶液中で過酸化水素を発生し得るペルオキシ化合物が配合されるようになってきた。これらの成分は、自動食器洗浄機用洗剤にはもはや欠かすことの出来ない必須成分になっているが、ペルオキシ化合物の漂白力は、過塩素酸ナトリウムなどの塩素系化合物に比べるとやや弱い。そこでペルオキシ化合物を活性化する、いわゆる漂白活性化剤を併用することが好ましい。漂白活性化剤の併用は、少量のペルオキシ化合物で、多量のペルオキシ化合物を使用した場合と同等の漂白性能を発現できるので、経済的にも環境的にも有利である。また、大幅な性能向上も可能である。

【0003】そのような化合物として種々の配位子と遷移金属の組み合わせが提案されている。例えば、米国特許3,156,654号明細書、米国特許3,532,634号明細書及び英国特許984,459号明細書には、EDTA、NTAやピリジンカルボン酸といった通常用いられるキレート剤とCo、Cu等の遷移金属との組み合わせが開示されており、ペルオキシ化合物の分解を触媒するが、実質的な漂白の活性化にはあまり寄与しない。また、特公平6-33431号公報や特公平6-

70240号公報には、ヒドロキシカルボン酸を配位子とするマンガン錯体が、特公平6-99719号公報にはポリヒドロキシ化合物を配位子とするマンガン錯体が、特開昭52-155279号公報、特開平1-97267号公報、特開平2-261547号公報、特表平8-503247号公報及び特表平8-503248号公報にはポリフィリン又はフタロシアニンを配位子とする鉄又はマンガン錯体が、特公平7-12437号公報、特公平7-65074号公報、特公平7-68543号公報、特公平7-122076号公報、特開平5-263098号公報及び特開平6-121933号公報等には環状ポリアミンを配位子とするマンガン錯体が、特開平8-67687号公報にはサリチルアルデヒドと多価アミンから合成されるシッフ塩基を配位子とするマンガン錯体が、米国特許5,021,187号明細書には置換されたジアミンを配位子とする銅錯体が開示されているが、これらはいずれも漂白性能の向上、錯体の安定性、製造のしやすさをともに満足するものではない。

【0004】また、漂白活性化剤はその名の通りペルオキシ化合物の分解反応、漂白反応を活性化作用を有するものであるため、粒状洗浄剤に製剤化した場合、洗浄剤が吸湿するとペルオキシ化合物から過酸化水素が放出されてしまい、この過酸化水素が漂白活性化剤と接触すると著しく速い速度で分解が起こり、漂白活性が損なわ

れるだけでなく、系中の酵素の活性も低下するし、最悪の場合には洗剤そのものが大幅に変質してしまうおそれがある。従って、漂白活性化能が高い漂白活性化剤を開発し、更にはその漂白活性化剤を安定に製剤化する技術の開発が強く望まれていた。

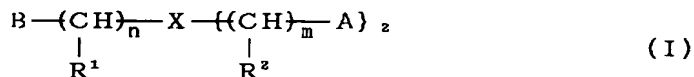
【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、前記課題を解決し、洗浄性能、漂白性能が著しく高く、しかも安息角が低く、粉体の流動性が著しく良好であり、更には、長期間保存した場合にもペルオキシ化合物及びアミラーゼが安定である自動食器洗浄機用粒状洗浄剤組成物を提供することにある。

【0006】

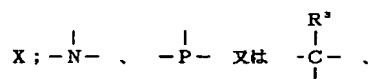
【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を重ね、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、(a)水溶液中で過酸化水素を発生し得るペルオキシ化合物、(b)アミラーゼ、(c)非イオン性界面活性剤、(d)JIS K6220に基づいて測定される吸油能が100ml/100g以上の無機化合物、及び(e)配位性窒素原子を3個以上有する下記一般式(I)で表される配位子と、(f)遷移金属とを必須成分として含有することを特徴とする自動食器洗浄機用粒状洗浄剤組成物が提供される。

【化1】

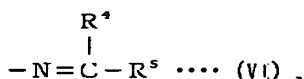
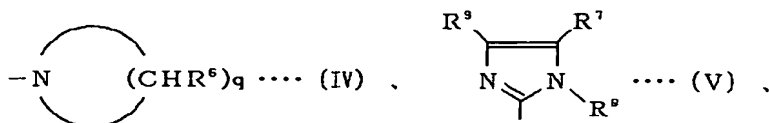
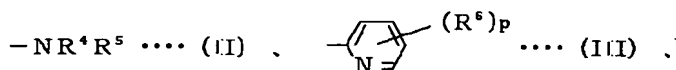


〔式中、X、n、m、R¹、R²、A及びBは、それぞれ以下のものを示す。〕

【化2】



A、B；それぞれ独立に、以下の一般式(II)～(VI)で示される基、



p；0～4の整数、

q；2～7の整数、

R⁴、R⁵、R⁷、R⁸、R⁹；それぞれ独立に、水素原子、水酸基、場合によっては置換されていてもよいアル

キル基、シクロアルキル基又はアリール基、

R⁶；水素原子、場合によって置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、-NR¹⁰R¹¹、-N⁺R¹⁰R¹¹R¹²、-N=C⁺R¹⁰R¹¹、

スルホン酸基、カルボン酸基、水酸基、ピリジル基、ピリジニウム基又はチエニル基、

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} ；それぞれ独立に、水素原子、水酸基、場合によっては置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基。]

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。本発明の自動食器洗浄機用粒状洗剤組成物は、

(a) 水溶液中で過酸化水素を発生し得るペルオキシ化合物、(b) アミラーゼ、(c) 非イオン性界面活性剤、(d) JIS K 6220に基づいて測定される吸油能が100ml/100g以上の無機化合物、及び(e) 配位性窒素原子を3個以上有する前記一般式(I)で表される配位子と、(f) 遷移金属とを必須成分として含有することとを特徴とする。

【0008】本発明には(a)成分として、水溶液中で過酸化水素を発生し得るペルオキシ化合物が含有される。ペルオキシ化合物は、大きくは無機ペルオキシ化合物と有機ペルオキシ化合物にわけることが出来る。無機ペルオキシ化合物としては、アルカリ金属の過炭酸塩、過硼酸塩、過リン酸塩、過珪酸塩、過硫酸等が挙げられるが、なかでも過炭酸ナトリウム、過硼酸ナトリウム、過硫酸カリウムが特に好ましい。好ましい具体的な化合物を商品名で例示すると、SPC-D(三菱ガス化学社登録商標)、ペルボン(三菱ガス化学社登録商標)等である。一方、有機ペルオキシ化合物としては、ペルオキシ安息香酸及び置換ペルオキシ安息香酸(例えば、ペルオキシ- α -ナフトール酸)や、脂肪族、置換脂肪族及びアリールアルキルモノペルオキシ酸(例えば、ペルオキシラウリン酸、ペルオキシステアリン酸、N,N-フタロイルアミノペルオキシカプロン酸)等のモノペルオキシ酸；アルキルジペルオキシ酸及びアリールジペルオキシ酸(例えば、1,12-ジペルオキシドデカンジオン酸、1,9-ジペルオキシアゼライン酸、ジペルオキシブラシル酸、ジペルオキシセバシン酸、ジペルオキシイソフタル酸、2-デシルジペルオキシブタン-1,4-ジオン酸、4,4-スルホニルビスペルオキシ安息香酸)等のジペルオキシ酸等が挙げられる。

【0009】また、漂白活性化剤として有機過酸前駆体を用いることも可能である。有機過酸前駆体の具体例としては、アシルフェノールスルホネート、アシルアルキルフェノールスルホネート、アシルフェノールカルボキシレート、アシル化クエン酸エステル、アシルアルキルフェノールカルボキシレート、芳香族二価カルボン酸と四級化アミンを有するアルコールとのエステル、等のエステル類(例えば、ナトリウム-4-ベンゾイルオキシベンゼンスルホネート、ナトリウム-1-メチル-2-ベンゾイルオキシベンゼン-4-スルホネート、ナトリウムオクタノイルオキシベンゼンスルホネート、ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホネート、ナトリウ

ムデカノイルオキシベンゼンスルホネート、ナトリウム-3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシベンゼンスルホネート、ナトリウムオクタノイルオキシベンゼンカルボキシレート、ナトリウムノナノイルオキシベンゼンカルボキシレート、ナトリウム-3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシベンゼンカルボキシレート、アセチルトリエチルシトレート、2-(4-メトキシカルボニルベンゾイルオキシ)-N,N,N-トリメチルエタンアミニウムメトサルフェート等)、アシルアミド類(例えば、N,N,N',N'-テトラアセチルエチレンジアミン等)、第4級アンモニウム置換ペルオキシ前駆体(例えば、N,N,N-トリメチルアンモニウムトルイルオキシベンゼンスルホネート、2-(N,N,N-トリメチルアンモニウム)エチル-4-スルホフェニルカーボネート等)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0010】本発明における、ペルオキシ化合物の配合量は0.5~30重量%、好ましくは5~20重量%の範囲である。配合量が0.5重量%未満であると、十分な漂白効果が得られない。また、この範囲を超えて配合量が多くても、更なる漂白性能の向上はない上、コスト的な不利が生じる。

【0011】また、本発明には(b)成分として、アミラーゼが必須成分として含有される。酵素であるアミラーゼは、一般に市販されているいずれのものであっても用いることが可能であり、その性質などによって特に限定されるものではない。具体的に好ましいアミラーゼとしてはターマミル(ノボ社登録商標)、デュラミル(ノボ社登録商標)、マキサミル(IBIS社登録商標)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アミラーゼの洗浄剤への配合量は0.1~5重量%である。0.1重量%未満であると、洗浄に対するアミラーゼの澱粉分解効果が不十分であるし、逆に5重量%を超えても更なる添加効果は得られず、むしろコストアップにつながる結果となる。

【0012】また、本発明には(c)成分として、非イオン性界面活性剤が必須成分として含有される。非イオン性界面活性剤もその構造などによって特に限定されるものではないが、自動食器洗浄機用洗浄剤という用途の性質上、低泡性であることが好ましい。具体的な好ましい例としては、炭素数10~18の直鎖又は分岐鎖のアルキル鎖を疎水基に、オキシエチレン/オキシプロピレン共重合体を親水基に有する非イオン性界面活性剤が特に好ましく、ソフタノールEPシリーズ(日本触媒社登録商標)、プルラファックシリーズ(BASF社登録商標)、レオックス、レオコン、ライオノールシリーズ(ライオン社登録商標)等が例示される。ただし、これらに限定されるものではない。

【0013】非イオン性界面活性剤の配合量は0.1~

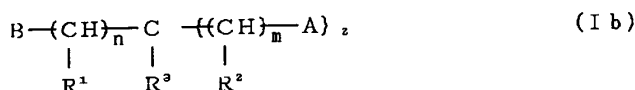
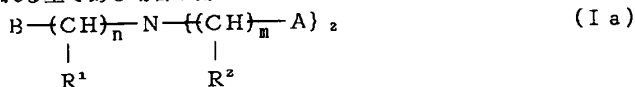
【化3】

R⁶; 水素原子、場合によって置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、 $-NR^{10}R^{11}$ 、 $-N^+R^{10}R^{11}R^{12}$ 、 $-N=CR^{10}R^{11}$ 、スルホン酸基、カルボン酸基、水酸基、ピリジル基、ピリジニウム基又はチエニル基。

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} ；それぞれ独立に、水素原子、水酸基、場合によっては置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基。]

【0018】一般式(I)中、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基及びアリール基としては、それぞれ炭素数1~20、1~20、3~8及び6~24のものが好ましい。また、これらの置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基、4級アンモニウム基、スルホン酸基、チエニル基、カルボン酸基などが挙げられる。

【0019】一般式(I)中、Xは、窒素原子又はC(R^3)で表される基が好ましく、 R^3 は、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基が好ましく、 R^1 及び R^2 は水素原子であるのが好ましい。 n は0~2で、 m は0~2が好ましい。分子中に2つあるAは同一であっても異なってもよいが、同一の場合が好ましい。A及びBについては、A及びBが共に式(III)で表される基である場合、A及びBが共に式(II)又は式(VI)で表される基である場合、及びBが式(II)又は式(V)で表され、Aが式(III)で表される基である場合が好まし



【式中、 R^1 ~ R^3 、 n 、 m 、A及びBは、それぞれ以下のものを示す。

R^1 、 R^2 ：水素原子、

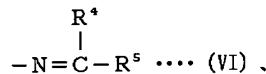
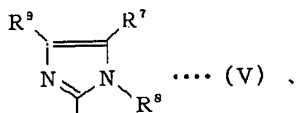
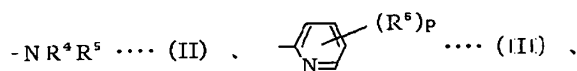
R^3 ：水素原子又は炭素数1~4のアルキル基、

n ：0~2の整数、

m ：0~2の整数、

A、B：同一であっても異なってもよく、それぞれ以下の基を示す。

【化4】



R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 ：水素原子、炭素数1~4のアルキル基、アリール基、水酸基、スルホン酸基又はカルボン酸基、

p ：0又は1。]

【0021】上記一般式(I a)又は(I b)において、A及びBが共に式(III)で表される基である場合、A及びBが共に式(II)又は式(VI)で表される基である場合、及びBが式(II)又は式(V)で表され、

い。中でもA及びBが共に式(II)又は式(III)又は式(VI)で表される基である場合が特に好ましい。 R^4 及び R^5 としては、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基及びアリール基が好ましく、 R^6 としては、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基、水酸基、スルホン酸基、カルボン酸基が好ましく、より好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、水酸基である。 R^7 、 R^8 及び R^9 としては、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基が好ましく、より好ましくは水素原子又はメチル基であり、最も好ましくは水素原子である。 p は0又は1が好ましい。

【0020】また、一般式(I)で表される配位子のうち、3個以上の窒素原子の中の3個配位性窒素原子が、遷移金属に対してフェイシャルに配位することができるもの(窒素原子同士がすべてシスになっているもの)が好ましい。一般式(I)で表される配位子としては、特に下記一般式(I a)又は(I b)で表されるものが好ましい。

【化4】

(I a)

(I b)

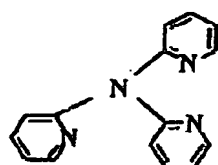
【化5】

Aが式(III)で表される基である場合が好ましい。中でもA及びBが共に式(II)又は式(III)又は式(VI)で表される基である場合が特に好ましい。

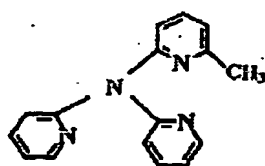
【0022】本発明の一般式(I)で表される配位子として、具体的には次の表1に示される化合物が挙げられる。

【0023】

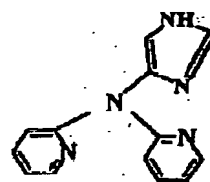
【表1-(1)】



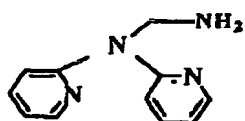
(1)



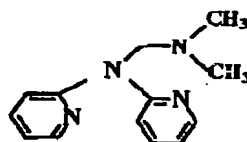
(2)



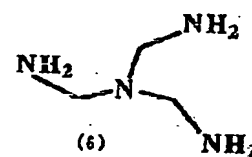
(3)



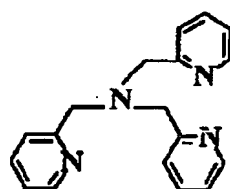
(4)



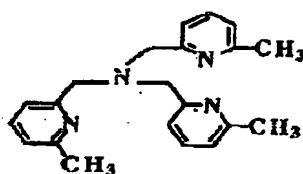
(5)



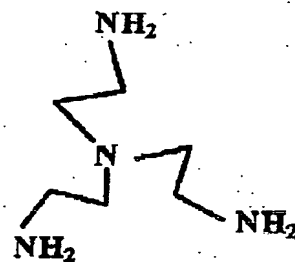
(6)



(7)



(8)



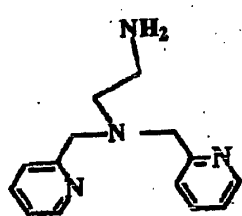
(9)

【0024】

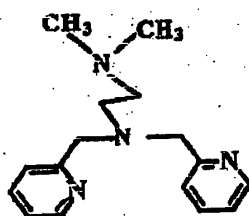
【表1-(2)】

(8)

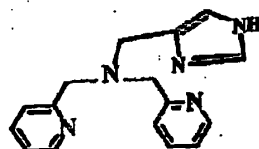
特開平11-50096



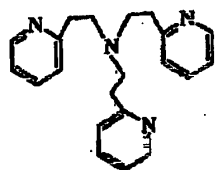
(10)



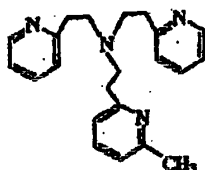
(11)



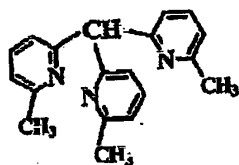
(12)



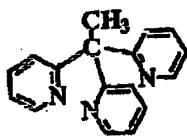
(13)



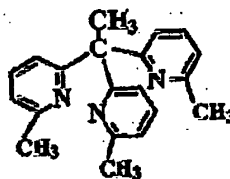
(14)



(15)



(16)



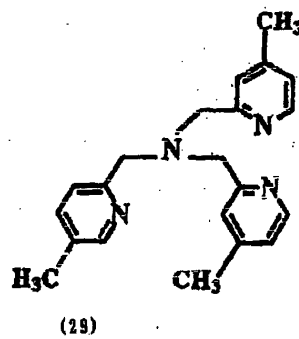
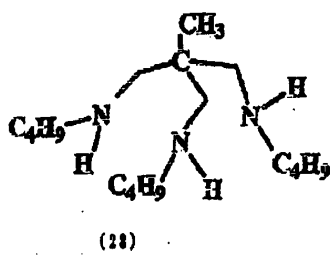
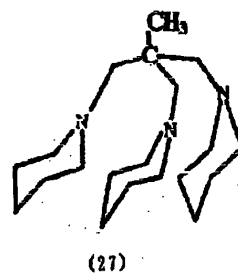
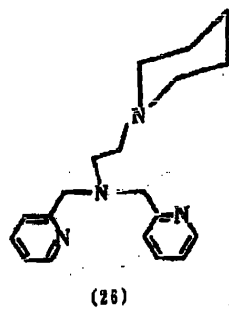
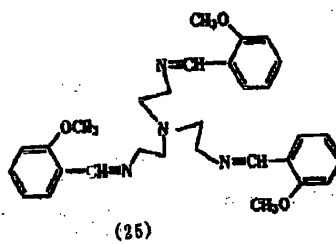
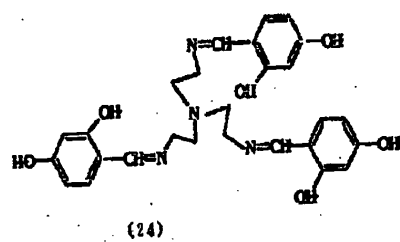
(17)

【0025】

【表1-(3)】

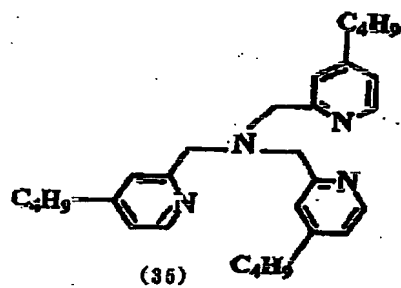
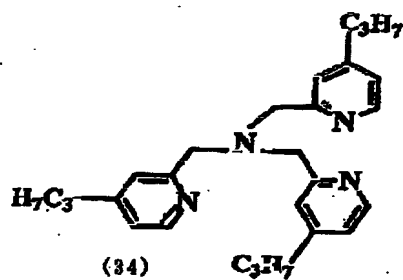
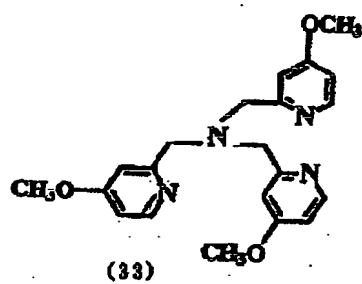
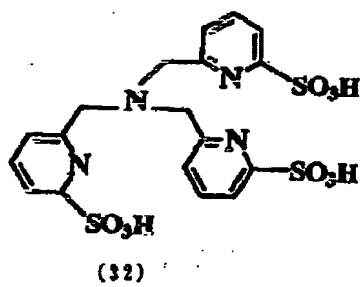
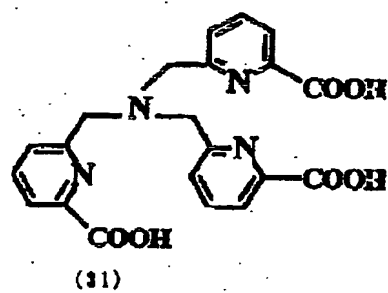
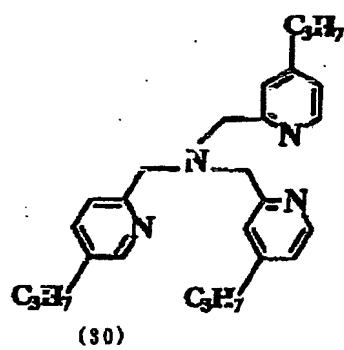


【表1-(4)】



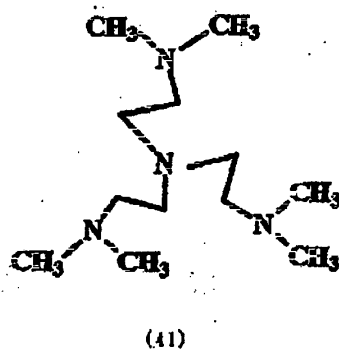
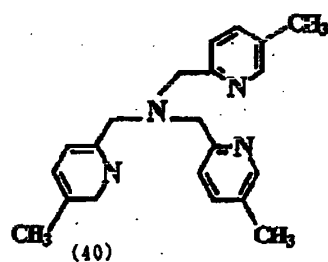
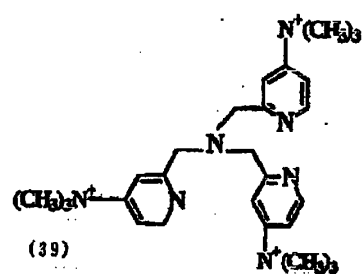
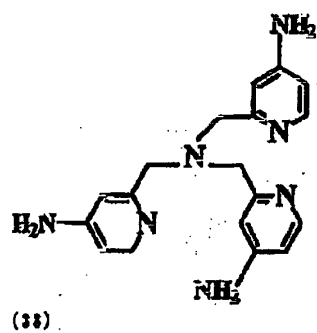
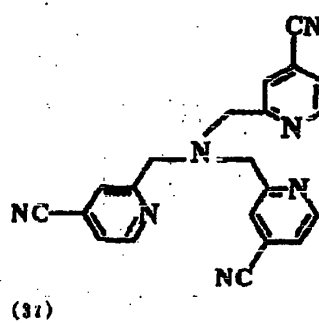
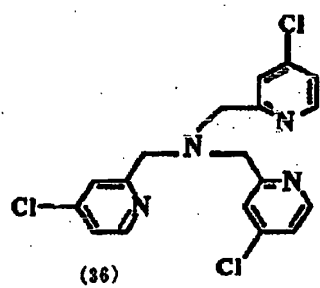
【0027】

【表1-(5)】



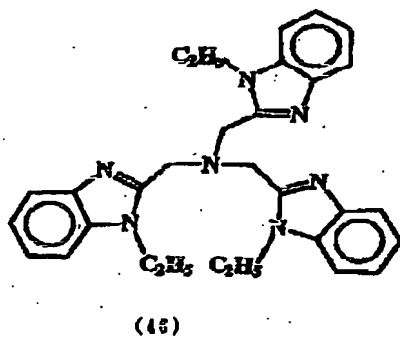
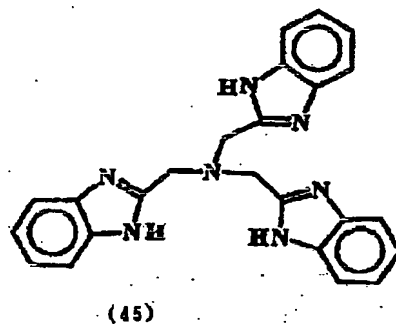
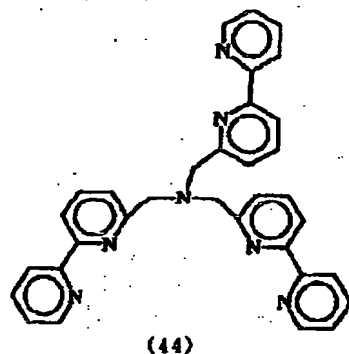
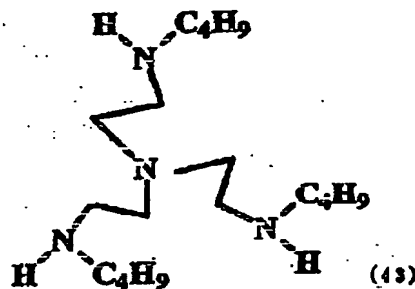
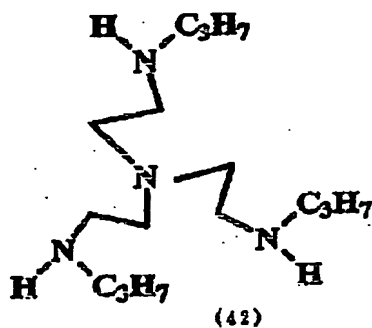
【0028】

【表1-(6)】



【0029】

【表1-(7)】



【0030】これらの化合物の大部分は公知であるが、新規のものもある。これらの化合物はいくつかの方法で合成されるが、例えば以下の方法がある。

①(1)の合成

ジピリジルアミンと2-ブロモピリジンとの反応 [William R. McWhinnie, J.Chem.Soc. (A), 1966, 1199 参照]

②(7)の合成

2-アミノメチルピリジンと2-クロロメチルピリジンハイドロクロライドとの反応 (Zoltan Tyeklar et al., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 2677 参照)

③(13)の合成

2-ビニルピリジンと酢酸アンモニウムとの反応 (Chi-Ming Che et al., J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 2284 参照)

④(18)の合成

2-(ヒドロキシメチル)-2-メチル-1,3-プロパンジオールを三臭化リンで臭素化後、Gabriel

合成 [北尻ら、日本化学雑誌, 91, 240 (1970) 参照]

【0031】成分(e)の配合量は0.001~5重量%である。配合量がこの範囲未満では、ペルオキシ化合物の漂白性能を活性化する効果が不十分であり、十分な強い漂白力が発現されない場合がある。また、配合量が5重量%を超えると、更なる性能の向上はみられない一方で、著しくコストが高くなってしまい、経済的に不利である。

【0032】更にまた、本発明には成分(f)として遷移金属が含有される。先述の配位子と組み合わせて用いる遷移金属としては、Mn、Fe、Cu、Ni、Co、Cr、V、Ru、Rh、Pd、Re、WやMo等が挙げられるが、環境安全性やコストなどの現実性を考慮するとMn、Fe及びCuが好ましい。また、これらの金属は1種又は2種以上の混合物としてでも好ましく使用することができる。本発明では、成分(e)の配位子と、成分(f)の遷移金属とを、それぞれ別の化合物として

配合してもよいが、両者をあらかじめ混合し、錯体として使用することも好ましい。

【0033】配位子と遷移金属とをそれぞれ別の化合物として用いる場合の遷移金属としては、水溶液に入れた時に遷移金属イオンを放出する化合物であるのが好ましく、水溶性金属塩が好ましい。例えば、マンガンの場合は、硝酸マンガ、硫酸マンガ、塩化マンガ、酢酸マンガ、過塩素酸マンガ、マンガアセチルアセトナート等が、鉄の場合は、硝酸鉄、硫酸鉄、塩化鉄、過酸素鉄、鉄アセチルアセトナート、クエン酸鉄、クエン酸鉄アンモニウム、シュウ酸鉄アンモニウム、硫酸鉄アンモニウム等が、銅の場合は硝酸銅、硫酸銅、塩化銅、酢酸銅、クエン酸銅、シアニ化銅、シュウ酸銅、塩化アンモニウム銅、酒石酸銅、過塩素酸銅等が好ましい。

【0034】一方、錯体としては、種々の対イオンを有するものが挙げられる。好ましい対イオンとしては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 NCS^- 、 PF_6^- 、 OAc^- 、 BPh_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 RSO_3^- や RSO_4^- などが挙げられる。ここで、Rとしては炭素数1～3のアルキル基が挙げられる。

【0035】配位子と遷移金属イオンが結合した錯体として用いる場合、遷移金属源として上記の水溶性塩を用いるのが好ましいが、有機溶媒可溶性塩や過マンガ酸カリウム等適宜適当な遷移金属源を用いてもよい。本発明で用いる配位子と遷移金属イオンが結合した錯体としては、遷移金属あたり、配位子の数は1個ないしは複数個であってもよく、錯体を構成する遷移金属も1個ないし複数個でもよい。従って、錯体は単核、複核、クラスターでもよい。また、多核の錯体を構成している遷移金属は、同種であっても異種であってもよい。遷移金属には一般式(I)で表される配位子の他に、水、水酸基、フェノール性水酸基、アミノ基、カルボン酸基、チオール基、ハロゲン原子等が配位してもよい。多核錯体の架橋種としては酸素、硫黄、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0036】あらかじめ合成される場合の錯体は既知の場合もあるし、新規の場合もある。錯体は例えば以下のような方法で合成され得る。

- ① 遷移金属塩と配位子を水中又は有機溶媒中で混合し、エバポレーターにより濃縮して錯体を得る。(WO 9525159、特開平8-67687号公報参照)
- ② 遷移金属の過塩素酸塩と配位子を水中で混合し、そこに過酸化水素を加え、得られた沈殿を再結晶する。(Masatsuzuki Suzuki et.al., Chem. Lett. 1988, 477 参照)
- ③ 遷移金属塩と配位子を反応させ、一旦酸化剤で酸化後、アルカリ性にして酸素酸化する。(特開平7-8801号公報参照)
- ④ 配位子と過マンガ酸カリウムを有機溶媒中で混合

し、得られた沈殿を分別する。[浅田ら、日本化学会第70春季年会講演予稿集、p511(1996) 参照]

【0037】本発明における一般式(I)で表される配位子と遷移金属の割合は、モル比で100:1～1:50が好ましく、より好ましくは50:1～1:1.2である。漂白液中で錯形成させる場合は、遷移金属に対して過剰モル量添加することが好ましいが、必要以上の多量の添加は経済的ではない。錯体をあらかじめ合成する場合は、錯体構造に見合った割合で用いるか、又はどちらかを過剰量用い、錯体合成後、過剰分を取り除けばよい。また、配位子を過剰に用いている場合は必ずしも取り除く必要はなく、そのまま用いてもよい。

【0038】また、本発明の洗浄剤組成物には、本発明の効果を損なわない範囲でその目的に応じて、通常使用される洗浄剤成分を、任意に配合することが可能である。自動食器洗浄機用洗浄剤には、従来からアルカリ剤、アルカリ緩衝剤、キレート剤、増量剤、香料、色素などが、しばしば配合される。本発明の自動食器洗浄機用洗浄剤組成物をこれらの洗浄剤に応用する場合には、これらの成分を任意に配合することが可能である。以下、任意成分について説明する。

【0039】アルカリ剤としては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アルカリ性珪酸塩などが好ましく使用可能であり、これらは粉末であっても顆粒であっても良い。これらのアルカリ剤を洗浄剤に用いる場合には、用途によって使用量は異なるが、通常、1～50重量%の範囲で配合されるのが一般的である。この使用量がこの範囲より少なすぎる場合には洗浄力の低下を招くおそれがあるし、一方、この範囲より多すぎる場合には酵素や漂白剤を併用しても、これらの成分の活性を十分に機能させられないことがある。

【0040】アルカリ緩衝剤は、洗浄時の洗剤水溶液のpHが至適である8.5～10.0の範囲内になるように調節し、酵素や過炭酸ナトリウム又は過硼酸ナトリウムの効果を高くするために配合されるものであり、炭酸水素ナトリウム等は非常に好適である。アルカリ緩衝剤の配合量は、先にも述べたように洗浄時の洗剤水溶液pHを調節するために配合されるものなので、アルカリ剤の配合量によって異なるが、一般的には1～30重量%の範囲で配合される。

【0041】洗浄力を高めたり、水不溶性アルカリ土類金属塩の析出を抑制する目的で、キレート剤が一般に配合される。具体的には、コハク酸塩、クエン酸塩等の低分子カルボン酸系キレート剤やポリアクリル酸塩やポリアクリル酸/ポリマレイン酸共重合体などの高分子ポリカルボン酸系キレート剤が好適である。キレート剤の配合量は、用途によっても異なるし、その種類や性能によっても異なるが、一般的には低分子カルボン酸系キレート剤の場合には1～25重量%、高分子ポリカルボン酸系キレート剤の場合には0.1～10重量%配合される。

のが好ましく、この範囲未満の場合にはキレート能力が不十分なため、十分な洗浄力が得られないことがある。また、この範囲を超える場合には、更なる性能の向上は認められないうえに、コストが上昇するといった経済的不利が生じる場合が多い。

【0042】粒状洗剤として製剤化する上で、硫酸ナトリウムなどの無機粉体を、増量剤として配合することも好ましい。増量剤の好ましい配合量は、言うまでもなく他の成分とのバランスにより決定されるので、特に好ましい配合量というものは存在しないが、有効成分量が少なすぎると洗浄力などの性能が不足する場合があるので、0~70重量%の範囲が一般的である。

【0043】本発明の洗浄剤には、アルミン酸ナトリウム等の特別な機能を有する無機添加剤や、色素等の有機添加剤等、種々の添加成分を必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することが可能である。

【0044】本発明の洗浄剤組成物は、特にその製造方法を限定されるものではなく、通常行われる攪拌造粒などの方法により製造することが可能である。本発明の効果を著しく高めるには、吸油性無機化合物に非イオン性界面活性剤が含まれ又は吸着されていることが好ましい。従って、別プロセスで事前に非イオン性界面活性剤を含浸させるなどの工夫は極めて好ましい。

【0045】

【実施例】次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0046】実施例に使用する配位子及び錯体を下記のようにして合成した。

【0047】[配位子(7)の合成] 脱イオン水50ml中に、2-(クロロメチル)ピリジンの塩酸塩9.84g(60mmol)と、2,2'-ジピコリルアミン11.96g(60mmol)を溶解し、5.4N水酸化ナトリウム水溶液の滴下により、pHを8にした。ここまでの操作はスターラーで攪拌しながら、0℃の条件下で行った。pHが8になったところで、反応溶液の温度を60℃に上昇させ、その温度を保ちながら6時間攪拌した。その際、反応溶液のpHを8~9の範囲に保つため、5.4N水酸化ナトリウム水溶液の滴下を随時行った。50×3mlのジエチルエーテルを用いて反応溶液中から目的の物質を抽出し、そのまま冷蔵庫で放置することにより黄色の結晶を析出させた。その結晶を再度ジエチルエーテル中で再結晶させることにより目的の配位子、トリス{(2-ピリジル)メチル}アミン(7)の白色針状結晶を得た。この配位子を配位子Aとして以下の実施例に使用する。

【0048】[配位子(20)の合成] サリチルアルデヒド13.64gをエタノール30mlに溶解後、トリス(2-アミノエチル)アミン4.00gを加え、60

℃で4時間加熱した。減圧濃縮後、放冷して得られた黄褐色結晶を、n-ヘキサン:クロロホルム=100:15より再結晶し、2,2',2''-トリス(サリチリデンイミノ)トリエチルアミン(20)の黄色結晶3.96gを得た。融点は92~94℃であった。この化合物を配位子Bとして以下の実施例に使用する。

【0049】[配位子(9)入手] 配位子(9)、即ちトリス(2-アミノエチル)アミンを東京化成(株)より入手した。この配位子を配位子Cとして以下の実施例に使用する。

【0050】[配位子(7)のマンガン錯体の合成] 脱イオン水60ml中に、トリス{(2-ピリジン)メチル}アミン(7)1g(3.44mmol)と、過塩素酸マンガン6水和物1.25g(3.44mmol)を溶解した。続いて30%過酸化水素水溶液を数滴滴下し、炭酸水素ナトリウムを用いてpHを8にすると、暗緑色の結晶が析出した。この結晶を濾別することにより錯体[ジ-μ-オキソ-ビス{トリス(2-ピリジルメチル)アミン}マンガン(III)マンガン(IV)過塩素酸塩]を得た。この錯体を錯体Aとして以下の実施例に使用する。

【0051】本発明の実施例の効果を確認するために、以下に示す洗浄力試験、漂白力試験及び粉体流動性試験を行う。各試験の内容は次の通りである。

【0052】〈洗浄力試験〉全自動食器洗浄機[松下電器産業(株)製、機種NP-810]に、バターを5gずつ塗布した直径25cmの陶器皿5枚、直径15cmのメラミン皿3枚、箱形タッパー容器(中サイズ)1個と、卵を3gずつ塗布した直径15cmの陶器皿3枚、及び同サイズのメラミン皿3枚と、お粥を5gずつ塗布した陶器茶碗3個及び漆器碗3個と、牛乳ですすいだ透明ガラスコップ6個をセットし、2時間放置する。その後、調製した洗剤5gを使用して標準コース洗浄を行い、仕上がり具合を以下の判定基準に基づいた官能評価により評価する。

評価基準

○: 汚れは全く残留しておらず、食器を触ってもぬるつき等の違和感は全く感じられない。

△: 汚れの残留は目視では認められないが、触ると若干のぬるつき等の違和感を感じる。

×: 汚れの残留が目視で認められる。

【0053】〈漂白力試験〉80℃の紅茶に5分間浸漬した後、一昼夜風乾するという操作を5回繰り返して濃く染めた5cm×5cmの素焼きプレート3枚と、同サイズの木綿布3枚を用いて洗浄力試験と同様の条件で洗浄を実施し、反射率の測定結果を基に下式により漂白率を求める。漂白率の値が大きいほど漂白性能に優れることを意味している。

【数1】

$$\text{漂白率} = \frac{(\text{洗浄前の反射率}) - (\text{洗浄後の反射率})}{(\text{洗浄前の反射率}) - (\text{浸漬処理前の反射率})} \times 100$$

【0054】〈流動性試験〉箱形簡易安息角測定器を用いて、粉体の安息角を測定する。この安息角の値が小さいほど、粉体がさらさらと流れやすく、流動性が良好であることを示す。

【0055】実施例1～4及び比較例1～4

前記原料を利用して下記表2に示した組成の自動食器洗浄機用洗剤を調製した。調製方法は次の通りである。リボンミキサーで攪拌しながら、ペルオキシ化合物と非イオン性界面活性剤、ホワイカーボン、配位子及び遷移金属塩又は配位子錯体、酵素並びに香料を除いた全ての成分を攪拌混合した。均一になったところで、ホワイカーボンを添加し、更に続いて非イオン性界面活性剤を投入した。均一になり、粒子にべたつきがなくなったところで、ペルオキシ化合物、配位子及び遷移金属塩又は

配位子錯体並びに酵素を添加、混合し、均一になるように攪拌混合して、最後にスプレーにより香料を添加し、目的とする自動食器洗浄機用洗剤を得た。得られた自動食器洗浄機用洗剤はいずれのものも、平均粒子径が0.5～0.7mm、嵩密度が約0.9～1g/mlであった。

【0056】得られた自動食器洗浄機用洗剤について、前記した各種試験を行なった。なお、これらの試験については、製造直後と、室温、1年間保存後、及び40℃、6ヶ月保存後に行った。それらの結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

		実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例
		1	2	3	4	1	2	3	4
組	硫酸ナトリウム	アリス	アリス	アリス	アリス	アリス	アリス	アリス	アリス
	炭酸ナトリウム	22	22	15	22	16	22	22	26
	ケン酸ナトリウム	10	15	15	15	12	15	15	12
	苛性ソーダ ^{*1}	2	1	1	2	2	1	—	2
	低泡性界面活性剤 ^{*2}	5	3	4	4	5	5	4	—
	過炭酸ナトリウム ^{*3}	10	5	—	8	15	8	5	—
	過硫酸ナトリウム ^{*4}	—	—	5	—	—	—	—	5
	配位子A	0.3	—	—	—	—	0.3	—	—
	配位子B	—	—	1	—	—	—	0.3	—
	配位子C	—	0.5	—	—	—	—	—	—
成	錯体A	—	—	—	0.5	—	—	—	0.5
	MnCl ₂	0.02	0.02	0.02	—	—	—	0.02	—
	アミラーゼ ^{*5}	0.5	0.5	0.7	0.7	0.5	0.7	0.5	—
	香料 ^{*6}	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	洗浄力試験	製造直後	○	○	○	○	○	○	×
	室温、1年後	○	○	○	○	○	○	×	×
漂白力試験(%)	40℃、6ヶ月後	○	○	○	○	○	○	×	×
	製造直後	90	92	90	91	55	58	90	90
	室温、1年後	85	84	82	83	50	52	43	85
流動性試験(%)	40℃、6ヶ月後	80	80	80	79	50	50	38	84
	製造直後	50	45	50	50	50	50	50	45
	室温、1年後	50	45	50	50	50	50	70	45
流動性試験(%)	40℃、6ヶ月後	50	50	50	50	50	50	70	50

*1：トクシールN（徳山曹達社製） 吸油能=250ml/100g

*2：ソフタノールEP90100（日本触媒化学社製）

*3：SPC-D（三菱ガス化学社製）

*4：ペルボン（三菱ガス化学社製）

*5：デュラミル60T（ノボ社製）

*6：リモネン

【0058】

【発明の効果】本発明により得られる自動食器洗浄機用粒状洗浄剤組成物は、洗浄性能、漂白性能が著しく高

く、しかも安息角が低く、粉体の流動性が著しく良好であり、更には、長期間保存した場合にもペルオキシ化合物及びアミラーゼが安定である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C11D 3/386
3/39

識別記号

FI

C11D 3/386
3/39

(72)発明者 小野 淳二

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

THIS PAGE BLANK (ASPTO)